

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192011

(P2001-192011A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
B 6 5 D 1/09		B 3 2 B 27/28	1 0 2 3 E 0 3 3
B 3 2 B 27/28	1 0 2	C 0 8 L 29/04	S 4 F 1 0 0
// C 0 8 L 29/04		B 6 5 D 1/00	B 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-4127(P2000-4127)

(22) 出願日 平成12年1月13日 (2000.1.13)

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 山本 友之

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 容 器

(57) 【要約】

【課題】 保香性に優れ、着色がない容器を提供すること。

【解決手段】 20℃の水中における貯蔵弾性率が 2×10^9 Pa以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物からなる層を最内層に配してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 20℃の水中における貯蔵弾性率が 2×10^9 Pa以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)からなる層を最内層に配してなることを特徴とする容器。

【請求項2】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)が10~10000 ppmの微粒子状無機化合物を含有していることを特徴とする請求項1記載の容器。

【請求項3】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)からなる層の外側に疎水性熱可塑性樹脂層を積層し、更にその外側にエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)層が積層されて、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が設けられてなることを特徴とする請求項1または2記載の容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(以下、EVOHと略記する)を最内層とした容器に関し、更に詳しくは、オレンジジュース等の内容物の保香性に優れた容器に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、EVOHは、透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、かかる特性を生かして、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農業包装材料等のフィルムやシート、或いはボトル等の容器などに成形されて利用されているが、かかるガスバリア性は、酸素やヘリウム等に対するバリア性だけでなく、香気成分や薬効成分に対するバリア性や非吸着性に優れているため、それらの成分を含有した食品、飲料、医薬品、化粧品、香料、トイレタリー製品等の包装容器(ボトル、チューブ等の中空容器)としても有用であり、特に保香性の点を考慮して、EVOHを最内層に用いた容器が提案されている。

【0003】例えば、特開平1-218823号公報には、裏面(最内)層にEVOHを用いて表面層にポリオレフィン系樹脂を用いた紙容器が、特開平3-112654号公報や特開平3-112655号公報には、特定の条件を満足する2種のEVOHを最内層に用いたガスバリア性多層容器が、それぞれ記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者が上記の各公報に記載の容器について詳細に検討した結果、内容物の香気成分のオレンジジュース等の液体の場合には、その保香性が経時と共に低下する現象はある程度は抑制されているが、必ずしも十分なものとは言えなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者は、かかる現況に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、20℃の水中における貯蔵弾性率が 2×10^9 Pa以上のEVOHか

らなる層を最内層に配してなる容器が、上記の目的に合致することを見出して本発明を完成するに至った。

【0006】かかる貯蔵弾性率とは、水中で10Hzの振動を与えた時に測定される値で、DMA(Dynamic Mechanical Analyzer、例えば、IT計測制御(株)製『DVA-225』)等で測定することができ、本発明においては、例えばフィルム状(長さ25mm、チャック間距離15mm)のEVOHを10~80℃まで、3℃/minの速度で昇温しながら、該DMAで連続的に貯蔵弾性率を測定して、20℃における測定値をEVOHの貯蔵弾性率とする。尚、本発明は、容器に関するものであり、かかる容器の最内層に配されているEVOH層の貯蔵弾性率を測定するには、積層されている他の層から該EVOH層を剥離して単層のフィルム状とした後に測定すれば良く、剥離する方法については、特に限定されないが、酢酸エチルやアセトン等の溶剤を用いて剥離することもできる。但し、剥離時には、EVOH層が塑性変形を起こさないように剥離を行い、EVOH層中の溶剤を十分に除去してから測定する。

【0007】本発明において、かかる特定の貯蔵弾性率を有するEVOHを最内層に用いることにより、本発明の如き作用効果を得られる点については、定かではないが、貯蔵弾性率が高いことから、分子の充填状態が密に改善されており、水による膨潤が抑制され、その結果、香気成分の吸着が少なくなるものと推察される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に述べる。

【0009】本発明の容器は、上記の如き20℃の水中における貯蔵弾性率が 2×10^9 Pa以上(更には $2 \times 10^9 \sim 2 \times 10^{11}$ Pa、特には $2 \times 10^9 \sim 2 \times 10^{10}$ Pa)のEVOH(以下、R-EVOHと称す)からなる層を最内層に配したもので、該貯蔵弾性率が 2×10^9 Pa未満では、内容物の香気成分が最内層に吸着されて保香性が低下して、本発明の目的を達成することができない。

【0010】かかるR-EVOHは、上記の貯蔵弾性率を満足すれば、その他には特に限定されることはないが、エチレン含有量が20~60モル%(更には25~55モル%)、ケン化度が90モル%以上(更には95モル%以上)のものが好ましく用いられ、該エチレン含有量が20モル%未満では親水性が高くなりすぎて容器が膨潤する恐れがあり、逆に60モル%を越えると保香性の性能が十分でなくなり、更にケン化度が90モル%未満では耐水性が低下し、保香性も不十分となり、好ましくない。

【0011】また、R-EVOHのメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、0.1~100g/10分(更には1~50g/10分)が好ましく、該メルトフローレートが該範囲よりも小さい場合には、成形時に押出機内が高トルク状態となって押出加

工が困難となり、また該範囲よりも大きい場合には、得られる容器のR-EVOH層の膜厚が不均一になることがあり好ましくない。

【0012】該EVOHは、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られ、該エチレン-酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

【0013】また、本発明では、本発明の効果を阻害しない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合していてもよく、かかる単量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

【0014】上記の如き特定の貯蔵弾性率を有するR-EVOHを得るには、特に限定されず、例えば、①微粒子状無機化合物を含有させる、②熱処理を行う、③ガラス繊維や炭素繊維等の補強用繊維を添加する等の方法を挙げることができるが、工業的には、①の方法が用いられ、かかる方法について説明する。

【0015】かかる微粒子状無機化合物としては、特に限定されないが、例えば酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化モリブデン及びこれらの複合体等を挙げることができ、これらの中から少なくとも

1種以上を選ぶことができる。また、これら無機化合物は微粒子状でその粒子径は0.01~7 μ mが好ましく、更には0.01~6 μ mが好ましく、特に0.01~5 μ mが好ましく、かかる粒子径が0.01 μ m未満では微粒子状無機化合物が凝集して均一に分散させることが困難となり、逆に7 μ mを越えると容器の透明性が低下して好ましくない。また、上記の無機化合物の中では、酸化ケイ素(ケイ酸)や酸化ケイ素-酸化マグネシウム(ケイ酸マグネシウム)を用いることがEVOHとの相溶性の点で好ましい。

【0016】また、かかる無機化合物の含有量は、EVOHに対して10~10000ppm(更には20~8000ppm、特に30~5000ppm)が好ましく、かかる含有量が10ppm未満では本発明の効果が十分に得られないこともあり、逆に10000ppmを越えると容器の透明性が低下するばかりではなく、添加量に見合う十分な効果が得られないことがあり好ましくない。

【0017】かかる無機化合物をEVOHに含有させるに当たっては、特に限定されず、イ)EVOHの水/アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール等)や水/フェノールなどの混合溶液に該無機化合物を直接或いはその水分散液(0.1~10重量%程度)を加えて混合した後、該無機化合物を含有したEVOHを凝固浴(水、水/アルコール混合溶媒、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の有機酸エステル等)中で析出させて、その後乾燥させる方法、ロ)EVOHの溶液を凝固浴中で析出させて、得られた析出物に該無機化合物を加えて押出機等で溶融混練する方法、ハ)EVOH及び該無機化合物を一括して混合してから押出機等で溶融混練する方法、ニ)重合時に該無機化合物を添加する方法等を挙げることができる。本発明の効果をより顕著に得るためにはイ)、二)の方法が好ましい。

【0018】かくして本発明の貯蔵弾性率を満足するR-EVOHが得られるのであるが、かかるEVOHには、本発明の目的を阻害しない範囲において、可塑剤、滑剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、乾燥剤などの添加剤を配合したり、ポリオレフィン類、ポリアミド類などの他樹脂をブレンドすることも可能である。特にゲル発生防止剤として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩を添加することもできる。

【0019】また、R-EVOHとして、異なる2種以上のR-EVOHを用いること、或いはR-EVOHと他のEVOHのブレンド物(但し、ブレンド物が本発明

の貯蔵弾性率を満足する)を用いることも可能で、このときは、エチレン含有量が5モル%以上異なり、及び/又はケン化度が1モル%以上異なるEVOHのブレンド物を用いることにより、ガスバリア性を保持したまま、更に高延伸時の延伸性、真空圧空成形や深絞り成形などの2次加工性が向上するので有用である。

【0020】また、R-EVOH中には、酸又はその金属塩が含有されていることも、得られる多層中空容器の外観やロングラン成形性、層間接着性等が向上する点で好ましく、かかる酸が、酢酸、ホウ酸、リン酸のいずれかで、その塩がこれらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の少なくとも1種以上であることが更に好ましい。

【0021】かかる酸としては、具体的に酢酸、プロピオン酸、ホウ酸、リン酸、アジピン酸、安息香酸、クエン酸等を挙げることができ、好適には酢酸、ホウ酸、リン酸が用いられ、また、その塩としては、上記の酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等が挙げられ、具体的には、酢酸塩としては酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸マンガン、酢酸銅、酢酸コバルト、酢酸亜鉛などが挙げられ、好適には酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムが用いられ、ホウ酸塩としてはホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛(四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等)、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム(メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等)、ホウ酸カドミウム(オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等)、ホウ酸カリウム(メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等)、ホウ酸銀(メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等)、ホウ酸銅(ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等)、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸鉛(メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ニッケル(オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等)、ホウ酸バリウム(オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等)、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム(オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等)、ホウ酸マンガン(ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等)、ホウ酸リチウム(メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等)などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などが挙げられ、好適にはホウ砂、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナ

トリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)が用いられ、またリン酸塩としては、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウムなどが挙げられ、好適にはリン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウムが用いられる。

【0022】かかる酸またはその金属塩の含有量は、その種類によっても一概に言えないが、例えば酢酸(塩)の時は10~500ppm(更には20~300ppm)(金属塩の時は金属換算)程度が好ましく、ホウ酸(塩)の時は10~10000ppm(更には20~1000ppm)(ホウ素換算)程度が好ましく、また、リン酸(塩)の時は5~500ppm(更には20~300ppm)(リン酸根換算)程度が好ましく、これらの含有量が過少の時は溶融成形時のロングラン性に劣ることがあり、逆に過多の時は得られるR-EVOHの熱安定性が悪化したり、得られる成形物の外観が悪化することがあり好ましくない。

【0023】本発明の容器は、上記の如き特定の貯蔵弾性率を有するR-EVOHの層を最内層とするもので、かかる容器について以下に説明する。

【0024】本発明の容器は、最内層にR-EVOH層が配されていれば、その他の層については特に限定されないが、R-EVOH層/熱可塑性樹脂層、R-EVOH層/熱可塑性樹脂層/熱可塑性樹脂層、R-EVOH層/熱可塑性樹脂層/EVOH、R-EVOH層/熱可塑性樹脂層/EVOH/熱可塑性樹脂層、R-EVOH層/EVOH/熱可塑性樹脂層等の層構成を挙げることができ、容器の美観性(光沢性)等を考慮すれば、R-EVOH層/熱可塑性樹脂層/EVOHの層構成が好ましい。尚、上記の如き本発明の容器に用いられる積層構成においては、それぞれの層間に接着性樹脂を用いることが実用的である。

【0025】かかる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、共重合ポリアミド、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族および脂肪族ポリケトン、脂肪族ポリアルコール等が挙げられ、好適にはポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、(共重合)ポリアミド系樹脂が用いられる。

【0026】かかるポリオレフィン系樹脂としては、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、

低密度ポリエチレン (LDPE)、超低密度ポリエチレン (VLDPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) 又はその部分ケン化物、アイオノマー、エチレン-プロピレン (ブロック又はランダム) 共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン (PP)、プロピレン- α -オレフィン (炭素数4~20の α -オレフィン) 共重合体、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものやこれらのブレンド物などの広義のポリオレフィン系樹脂を挙げることができ、なかでも、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、超低密度ポリエチレン (VLDPE)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、アイオノマー、エチレン-プロピレン (ブロック又はランダム) 共重合体、ポリプロピレン (PP) が好適に用いられる。

【0027】かかるポリエステル系樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンテレナフタレート (PEN)、或いはこれらの他共重合成分 (酸成分: イソフタル酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸およびこれらのエステル形成性誘導体の他、トリメリット酸、ピロメリット酸等、グリコール成分: ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールの他、グリセリン、1, 3-プロパンジオール、ペンタエリスリール等) による変性物やPETとPENのブレンド物、他熱可塑性樹脂 (MXD-6ナイロン、ポリカーボネート、ポリアリレート、液晶ポリマー等) のブレンド物を挙げることができる。

【0028】かかる (共重合) ポリアミド系樹脂としては、具体的には、ポリカブラミド (ナイロン6)、ポリ

- ω -アミノヘプタン酸 (ナイロン7)、ポリ- ω -アミノノナン酸 (ナイロン9)、ポリウンデカンアミド (ナイロン11)、ポリラウリルラクタム (ナイロン12)、ポリエチレンジアミンアジバミド (ナイロン26)、ポリテトラメチレンアジバミド (ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジバミド (ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ナイロン612)、ポリオクタメチレンアジバミド (ナイロン86)、ポリデカメチレンアジバミド (ナイロン108)、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体 (ナイロン6/12)、カプロラクタム/ ω -アミノノナン酸共重合体 (ナイロン6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート共重合体 (ナイロン6/66)、ラウリルラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート共重合体 (ナイロン12/66)、エチレンジアミンアジバミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート共重合体 (ナイロン26/66)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体 (ナイロン66/610)、エチレアンモニウムアジバート/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体 (ナイロン6/66/610)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシレンジアンモニウムアジバート等が挙げられ、これらの1種または2種以上のブレンド物が用いられ、更にはこれらの中でも、融点が240℃以下、特に融点が160~230℃のポリアミド系樹脂が好ましく、具体的にはポリカブラミド (ナイロン6)、ポリラウリルラクタム (ナイロン12)、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体 (ナイロン6/12)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート共重合体 (ナイロン6/66) 等が用いられる。

【0029】また、該接着性樹脂層に用いられる接着性樹脂としては、特に限定されず、種々のものを使用することができるが、一般的には、不飽和カルボン酸又はその無水物をオレフィン系重合体 (上述の広義のポリオレフィン系樹脂) に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができ、不飽和カルボン酸又はその無水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、中でも、無水マレイン酸が好適に用いられる。具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポ

リエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレン共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。このときの、オレフィン系重合体に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、0.001~3重量%が好ましく、更に好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.03~0.5重量%である。該変性物中の変性量が少ないと、層間接着性の向上効果に乏しく、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなることがあり好ましくない。

【0030】また、これらの接着性樹脂にはポリイソブチレン、エチレン-プロピレングム等のゴム・エラストマー成分や、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることにより、接着性が向上することがあり有用である。

【0031】本発明の容器を製造するに当たっては、公知の方法を採用することができ、例えば、1) R-EVOHからなる層の表面に接着性樹脂やポリオレフィン系樹脂等を積層した多層構造体(シート、フィルム等)を作製した後に容器に成形する方法、2) R-EVOHと接着性樹脂やポリオレフィン系樹脂等を共射出成形機等に共して直接多層容器を成形する方法、等を挙げることができる。

【0032】1)の方法においては、先ずR-EVOHからなる層の表面に接着性樹脂やポリオレフィン系樹脂等を積層して多層構造体を作製するのであるが、積層方法としては、例えばR-EVOHからなるフィルムやシートに接着性樹脂やポリオレフィン系樹脂等を溶融押出する方法、逆にポリオレフィン系樹脂等の層にR-EVOHや接着性樹脂を溶融押出する方法、R-EVOHと接着性樹脂やポリオレフィン系樹脂とを共押出する方法、あるいはこれらの樹脂を共射出する方法、更にはR-EVOHからなるフィルムやシートとポリオレフィン系樹脂からなるフィルムやシートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。

【0033】次いで、得られた多層構造体を容器に成形するのであるが、該成形に当たっては加熱延伸処理を施すことにより好適に多層中空容器を得ることができる。

【0034】ここで加熱延伸成形とは、該多層構造体を種々のヒーターで均一に加熱して、チャック、プラグ、真空力、圧空力、ブローなどにより、各種形状に均一に成形する操作を意味する。

【0035】加熱延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、加熱延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸

ブロー法、深絞り成形法、真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法等のものが採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。加熱延伸時の多層構造体の温度は80~170℃、好ましくは100~160℃程度の範囲から選ばれる。

【0036】本発明においては、特にブロー成形によりボトル、タンク、チューブ等の中空容器を得ることが好ましく、その製造法についても特に限定はされず、ダイレクトブロー成形法、インジェクションブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法等が挙げられ、更に二軸延伸ブロー成形法については、コールドバリソン法とホットバリソン法が挙げられる。またブロー成形により得られた中空容器をさらに熱処理することも、耐衝撃層間剥離性やガスバリア性の向上が認められる点で好ましい。熱処理温度は100~240℃、熱処理時間は1秒以上である。

【0037】2)の方法においては、共射出成形機等を用いて、加熱延伸処理することなしに直接カップ、トレイ等の多層容器を得ることが出来る。また、1)と同様に得られた多層容器をさらに熱処理することも好ましい。

【0038】また、層構成として、リグライド(再生スクラップ)層を設けることも可能で、かかるリグライン層を設けることは容器成形時に発生する多量のスクラップ[EVOHと熱可塑性樹脂(特にポリオレフィン系樹脂)からなる]を有効に活用できる点で工業上好ましく、その層構成としては、[内側]R-EVOH層/ポリオレフィン系樹脂層/リグライド層/ポリオレフィン系樹脂層[外側]、[内側]R-EVOH層/ポリオレフィン系樹脂層/リグライド層/ポリオレフィン系樹脂層/EVOH層[外側]、[内側]R-EVOH層/リグライド層/ポリオレフィン系樹脂層/EVOH層[外側]、[内側]R-EVOH層/ポリオレフィン系樹脂層/リグライド層/EVOH層[外側]、[内側]R-EVOH層/EVOH層/リグライド層/ポリオレフィン系樹脂層[外側]などが挙げられる。尚、これらの層間にも必要に応じて、前記の接着性樹脂を用いることが好ましい。

【0039】また、本発明においては、隣接する層の成分を相手の層にブレンドしたり、両層面の密着性を向上させる樹脂を配合することも可能である。

【0040】更に、パウチ(袋状容器)を得るに当たっては、公知の方法を採用することができ、例えば、R-EVOHからなる層の表面に接着性樹脂やポリオレフィン系樹脂等を積層した多層構造体(フィルム)を作製した後に容器に成形する方法等を挙げることができる。

【0041】上記の方法においては、先ずR-EVOHからなる層の表面に接着性樹脂やポリオレフィン系樹脂等を積層して多層構造体を作製するのであるが、積層方

法としては、例えばR-EVOHからなるフィルムやシートに接着性樹脂やポリオレフィン系樹脂等を溶解押出する方法、逆にポリオレフィン系樹脂等の層にR-EVOHや接着性樹脂を溶解押出する方法、R-EVOHと接着性樹脂やポリオレフィン系樹脂とを共押出する方法、あるいはこれらの樹脂を共射出する方法、更にはR-EVOHからなるフィルムやシートとポリオレフィン系樹脂からなるフィルムやシートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。

【0042】パウチのときも隣接する層の成分を相手の層にブレンドしたり、両層面の密着性を向上させる樹脂を配合することも可能である。

【0043】かくして得られた本発明の(多層中空)容器は、一般的な食品や薬品等の容器に有用であるが、本発明の容器は、保香性(香気成分や薬効成分に対するバリア性)に優れているため、特にそれらの成分を含有した食品、飲料、医薬品、化粧品、香料、トイレットリ製品等の包装容器(ボトル、チューブ等の中空容器)としても有用で、香水・香料の容器、ワインやオレンジジュース等の容器、レモン果汁等の容器、調味料・香辛料の容器、化粧水の容器、入浴剤(薬用を含む)の容器、芳香剤・消臭剤の容器、練り歯磨き・ゲル状歯磨きの容器、液体石鹸やシャンプー・リンス等の容器、沈痛消炎剤の容器等に有用である。

【0044】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0045】尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。

【0046】実施例1

EVOH [エチレン含有量34モル%、ケン化度99.7モル%、MFR3.3g/10分(210℃、荷重2160g)]に対して、(富士シリシア化学社製『サイリシア310』、二酸化ケイ素主成分、平均粒子径1.4μm)を500ppmになるように二軸押出機(バレル温度230℃)で溶解混合して、最内層用のR-EVOHを得た。

【0047】次いで、ダイ幅450mmのTダイを用いて、上記で得られたR-EVOHをロール温度30℃で単層製膜した後、テンター延伸機にて縦方向3.5倍、横方向3.5倍に延伸した二軸延伸フィルム(厚さ約15μm)を得た。得られたフィルムと別途用意した多層フィルム[LDPE(低密度ポリエチレン、密度:0.928、三菱化学社製『ノバテック LF660H』)/接着性樹脂(三井化学社製『アドマー LF500』)/EVOH(エチレン含有量44モル%、ケン化度99.8モル%、MFR3.1g/10分(210℃、荷重2160g)=30/10/30μm厚み]と

をアンカーコート剤(ポリウレタン系、東洋モートン社製『アドコート AD-335A(主剤)/CAT-10(硬化剤)』)層を介して張り合わせて、R-EVOH/LDPE/接着性樹脂/EVOH=15/30/10/30μm厚みの多層フィルムを作製した。

【0048】かかる多層フィルムのR-EVOH層が最内層になるようにパウチ(容器)を作製した。

【0049】かかるR-EVOHの貯蔵弾性率は、本文中に記載の方法で測定したところ、 5.0×10^9 Paであった。

【0050】得られた容器に市販の100%オレンジジュースを封入し、20℃で20日間放置した後、オレンジジュース中のd-リモネン量(L_{20})を測定して、放置前のオレンジジュース中のd-リモネン量(L_0)との比(L_{20}/L_0)を求めて、保香性を以下の通り評価した。

【0051】

○ …… 0.85~1.00

× …… 0.85未満

また、上記で得られたR-EVOHについて、着色の有無を目視観察して、着色性を以下の通り評価した。

【0052】

○ …… 全く着色は認められない

× …… 着色が著しい

実施例2

実施例1において、R-EVOH用にエチレン含有量44モル%、ケン化度99.8モル%、MFR3.3g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOHを用いた以外は同様に行って容器を得て、同様に評価を行った。

【0053】尚、R-EVOHの貯蔵弾性率は、本文中に記載の方法で測定したところ、 3.0×10^9 Paであった。

【0054】実施例3

実施例1において、無定形シリカの含有量を7000ppmにした以外は同様に行って容器を得て、同様に評価を行った。

【0055】尚、R-EVOHの貯蔵弾性率は、本文中に記載の方法で測定したところ、 5.2×10^9 Paであった。

【0056】実施例4

実施例1において、無定形シリカの含有量を100ppmにした以外は同様に行って容器を得て、同様に評価を行った。

【0057】尚、R-EVOHの貯蔵弾性率は、本文中に記載の方法で測定したところ、 4.5×10^9 Paであった。

【0058】実施例5

実施例1において、二軸延伸フィルムの延伸倍率を縦方向2.0倍、横方向2.0倍とした以外は同様に行って

容器を得て、同様に評価を行った。

【0059】尚、R-EVOHの貯蔵弾性率は、本文中に記載の方法で測定したところ、 5.0×10^9 Paであった。

【0060】実施例6

実施例1において、無定形シリカに変えて、層状ケイ酸塩（天然モンモリロナイト）を用いて、R-EVOHを得た。

【0061】次いで、多層押出機を用いて、EVOH [エチレン含有量44モル%、ケン化度99.8モル%、MFR3.1g/10分(210℃、荷重2160g)]/接着性樹脂(三菱化学社製『アドマー QF500』)/PP(ポリプロピレン、三菱化学社製『ノバテック EA9』)/接着性樹脂(同左)/R-EVOH=10/5/50/5/20 μ m厚みの多層フィルムを製膜した。この多層フィルムを150℃×30秒熱処理を行った後、R-EVOH層が最内層になるようにパウチを作製して、実施例1と同様に評価を行った。

【0062】尚、R-EVOHの貯蔵弾性率は、本文中に記載の方法で測定したところ、 2.5×10^9 Paであった。

【0063】実施例7

実施例1と同じR-EVOH組成物を用いて、ブロー成形により、LDPE(低密度ポリエチレン、密度:0.925、三菱化学社製『ノバテック LF660H』)/接着性樹脂(三井化学社製『アドマー LF500』)/EVOH[エチレン含有量34モル%、ケン化度99.8モル%、MFR3.1g/10分(210℃、荷重2160g)]/接着性樹脂(同左)/R-EVOH=100/10/10/10/10 μ m厚みのボトルを形成した。

【0064】尚、R-EVOHの貯蔵弾性率は、本文中に記載の方法で測定したところ、 5.2×10^9 Paであった。

【0065】実施例8

実施例7において、無定形シリカの含有量を1000ppmにした以外は同様に行って容器を得て、同様に評価を行った。

【0066】尚、R-EVOHの貯蔵弾性率は、本文中に記載の方法で測定したところ、 6.1×10^9 Paであった。

【0067】実施例9

実施例7において、LDPEの代わりにPP(三菱化学社製『ノバテック EA9』)を使用し、接着性樹脂として、三井化学社製『アドマー QF500』を使用した以外は同様の評価を行った。

【0068】尚、R-EVOHの貯蔵弾性率は、本文中に記載の方法で測定したところ、 6.1×10^9 Paであった。

【0069】実施例10

実施例1において、無定形シリカに変えて、層状ケイ酸塩（天然モンモリロナイト）を1000ppm用いて、R-EVOHを得た以外は同様に行って容器を得て、同様に評価を行った。

【0070】尚、R-EVOHの貯蔵弾性率は、本文中に記載の方法で測定したところ、 5.3×10^9 Paであった。

【0071】比較例1

実施例1において、R-EVOHに変えて、無定形シリカを含有しないEVOHを用いた以外は同様に行って容器を得て、同様に評価を行った。

【0072】かかるEVOHの貯蔵弾性率は、本文中に記載の方法で測定したところ、 1.5×10^9 Paであった。

【0073】比較例2

実施例1において、R-EVOH/LDPE/EVOH=15/30/30 μ m厚みの多層フィルムのR-EVOHの内側にアンカーコート剤(ポリウレタン系、東洋モートン社製『アドコート AD-335A(主剤)/CAT-10(硬化剤)』)層を介して更にLDPEの層(15 μ m)を設けた以外は同様に行って容器を得て、同様に評価を行った。

【0074】実施例及び比較例の評価結果を表1にまとめて示す。

【0075】

(表1)

	保香性	着色性
実施例1	○	○
" 2	○	○
" 3	○	○
" 4	○	○
" 5	○	○
" 6	○	○
" 7	○	○
" 8	○	○
" 9	○	○
" 10	○	○
比較例1	×	×
" 2	×	×

【0076】

【発明の効果】本発明の容器は、特定のEVOH層を最内層に配しているため、保香性に優れ、またかかるEVOH層に着色がなく、特に香気成分等を含有した食品、飲料、医薬品、化粧品、香料、トイレタリー製品等の包装容器(ボトル、パウチ、チューブ等の中空容器)としても有用で、香水・香料の容器、ワインやオレンジジュース等の容器、レモン果汁等の容器、調味料・香辛料の容器、化粧水の容器、入浴剤(薬用を含む)の容器、芳香剤・消臭剤の容器、練り歯磨き・ゲル状歯磨きの容器、液体石鹸やシャンプー・リンス等の容器、沈痛消炎

剤の容器等に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3E033 BA13 BA14 BA15 BA16 BA21
BB04 BB08 CA09 CA16 CA18
FA03 FA04 GA02
4F100 AA20 AK01B AK06 AK69A
AK69C BA03 BA07 BA10C
CA23A DA01 DE01A EJ37
GB16 GB23 GB66 JB06B
JB16B JD02 JK07A YY00A
4J002 BE031 DE076 DE096 DE146
DJ016 FD016 GF00 GG01